

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/786977

PCT/JP99/01952

17.05.99

日本国特許庁

JP99/1952

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 02 JUL 1999

WIPO PCT

G. Anthony Noc.
E. Willis
11-26-01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年 9月11日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第259015号

出願人

Applicant (s):

シャープ株式会社

PRIORITY

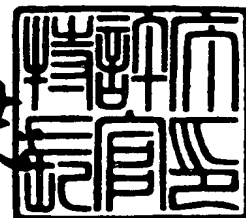
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 6月17日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3039376

【書類名】 特許願

【整理番号】 98-02209

【提出日】 平成10年 9月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/20

【発明の名称】 化合物半導体層の形成方法および化合物半導体装置

【請求項の数】 17

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

【氏名】 高橋 幸司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

【氏名】 河西 秀典

【特許出願人】

【識別番号】 000005049

【氏名又は名称】 シャープ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078282

【弁理士】

【氏名又は名称】 山本 秀策

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001878

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特平 10-259015

【包括委任状番号】 9005652

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化合物半導体層の形成方法および化合物半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 単結晶基板上に、V族元素として少なくとも窒素および砒素を含むIII-V族化合物半導体層を結晶成長させる工程を包含し、該化合物半導体層を結晶成長させる工程が、

窒素原料がアルミニウムと、少なくとも該化合物半導体層の結晶成長表面で相互作用するように、該単結晶基板上に窒素原料を供給する工程を包含する、化合物半導体層の形成方法。

【請求項2】 単結晶基板上に、V族元素として少なくとも窒素および砒素を含むIII-V族化合物半導体層を結晶成長させる工程を包含し、該化合物半導体層を結晶成長させる工程が、

窒素原料とともにアルミニウム原料を同時に該単結晶基板上に供給する工程を包含する、化合物半導体層の形成方法。

【請求項3】 単結晶基板上に、V族元素として少なくとも窒素および砒素を含むIII-V族化合物半導体層を結晶成長させる工程を包含し、該化合物半導体層を結晶成長させる工程が、

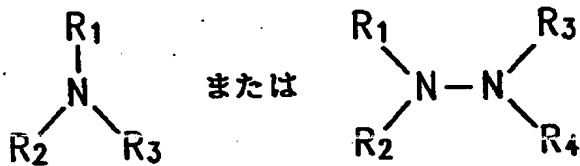
該化合物半導体層の結晶表面にアルミニウムを含むIII族原子が露出された状態で、該表面に窒素原料を供給する工程を包含する、化合物半導体層の形成方法。

【請求項4】 前記化合物半導体層におけるIII族元素中のアルミニウムの混晶比は0.02以上である、請求項1から3のいずれかに記載の化合物半導体層の形成方法。

【請求項5】 前記化合物半導体層を結晶成長させる工程は、前記単結晶基板の温度が500℃以上、750℃以下の範囲内で行われる、請求項1から4のいずれかに記載の化合物半導体層の形成方法。

【請求項6】 前記窒素原料は、

【化 1】



を含み、ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 は水素または低級アルキル基である、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の化合物半導体層の形成方法。

【請求項 7】 前記化合物半導体層の結晶成長表面における V 族原子の被覆率は 0 % より大きく、50 % 未満である、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の化合物半導体層の形成方法。

【請求項 8】 前記化合物半導体層を結晶成長させる工程は、アルミニウムを含む III 族原料を供給する工程と、砒素原料を供給する工程をさらに包含し、該 III 族原料を供給する工程と、前記窒素原料を供給する工程と、該砒素原料を供給する工程とを順に含むプロセスを 1 回以上繰り返して行われる、請求項 3 から 7 のいずれかに記載の化合物半導体層の形成方法。

【請求項 9】 前記単結晶基板が {100} 面を主面とする、請求項 8 に記載の化合物半導体層の形成方法。

【請求項 10】 前記単結晶基板上に $Al_hGa_iIn_{1-h-i}As_jP_{1-j}$ ($h \geq 0$, $i > 0$, $j \geq 0$) からなる層を結晶成長させる工程をさらに包含し、前記化合物半導体層を結晶成長させる工程と、該 $Al_hGa_iIn_{1-h-i}As_jP_{1-j}$ からなる結晶を成長させる工程とが、同じ温度下で行われる、請求項 1 から 9 のいずれかに記載の化合物半導体層の形成方法。

【請求項 11】 前記化合物半導体層を結晶成長させる工程が、該 $Al_hGa_iIn_{1-h-i}As_jP_{1-j}$ からなる層を結晶成長させる工程の後に行われる、請求項 10 に記載の化合物半導体層の形成方法。

【請求項 12】 前記化合物半導体層を結晶成長させる工程が、該 $Al_hGa_iIn_{1-h-i}As_jP_{1-j}$ からなる層を結晶成長させる工程の前に行われる、請求項 10 に記載の化合物半導体層の形成方法。

【請求項 13】 前記化合物半導体層がインジウムをさらに含む、請求項 1

から12のいずれかに記載の化合物半導体層の形成方法。

【請求項14】 V族元素として少なくとも窒素および砒素を含むIII-V族化合物半導体層を少なくとも1層有する化合物半導体装置であって、該化合物半導体層が、請求項1から13のいずれかに記載された化合物半導体層の形成方法に従って形成された層である、化合物半導体装置。

【請求項15】 前記化合物半導体装置は少なくとも発光層を有する発光素子であり、該発光層が前記化合物半導体層を含む、請求項14に記載の化合物半導体装置。

【請求項16】 前記発光層は $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}_z\text{As}_{1-z}$ ($0 < x, y, z < 1$) からなり、該発光層におけるAlの混晶比 x は、0.02以上、0.20以下である、請求項15に記載の化合物半導体装置。

【請求項17】 前記発光素子は、 $\text{Al}_h\text{Ga}_i\text{In}_{1-h-i}\text{As}_j\text{P}_{1-j}$ ($h \geq 0, i > 0, j \geq 0$) からなるクラッド層、ガイド層、および／または障壁層をさらに有する、請求項15または16に記載の化合物半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は化合物半導体層の形成方法に関し、より詳しくは、V族元素として少なくとも窒素および砒素を含むIII-V族化合物半導体層の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、オプトエレクトロニクス用材料としてのIII-V族化合物半導体の利用分野を大きく広げる新しい材料系として、V族元素が砒素からなるIII-V族化合物半導体(GaAsおよびGaInAsなど)に窒素を混晶化したIII-V族化合物半導体が提案されている。

【0003】

特開平6-37355号公報(第一従来例)には、GaAs基板に格子整合する新しい半導体材料として、 $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_z\text{As}_{1-z}$ ($z = \text{約} 0.04$) 系化合物混晶半導体材料などが開示されている。このような半導体材料を用いることにより、それ

までは不可能であった、安価な $GaAs$ 基板上に長波長帯 ($1.3 \sim 1.55 \mu m$) の半導体レーザを作製することが可能となることが示されている。

【0004】

また、PHOTONICS TECHNOLOGY LETTERS, VOL.10, NO.4, Apr. 1998, Page 487(第二従来例)には、活性層を $Ga_{0.7}In_{0.3}N_{0.01}As_{0.99}$ からなる量子井戸層と $GaAs$ からなるガイド層とで構成し、この活性層を $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ からなる上下クラッド層で挟んだ半導体レーザ構造を $GaAs$ 基板上に作製することが開示されている。このような半導体レーザによれば、波長 $1.31 \mu m$ における室温連続発振が可能となることが報告されている。これは、 $GaAs$ 基板との格子整合系で構築された半導体レーザとしては初めてである。

【0005】

これらの新しい半導体材料の結晶成長には分子線エピタキシャル成長(MBE)法または有機金属気相成長(MOCVD)法が用いられる。窒素原料としては、ジメチルヒドラジン(DMeHy)、およびプラズマによって活性化された窒素ガス(N_2)などが挙げられる。結晶成長時には、 Ga 、 In 、 As 原料と上記の窒素原料とを同時に供給することによって結晶成長が行われる。

【0006】

このような、V族元素の砒素を含むIII-V族化合物半導体にV族元素の窒素を混晶化したIII-V族化合物結晶半導体材料は、近年になるまで積極的に取り上げられてこなかった。この理由は、このような半導体材料の結晶を成長させることが困難なことにある。

【0007】

例えば、 $GaAsN$ は、V族元素として窒素だけを含む GaN と、V族元素として砒素だけを含む $GaAs$ との混晶と考えられる。この混晶系には非常に大きな非混和領域(ミシビリティギャップ)があり、 $GaAs$ 中にわずか数%の N を取り込んで混晶化することさえ難しく、結晶成長の方法および条件を慎重に選ぶ必要がある。特に $GaAs$ への窒素の取り込みに関しては、結晶成長時の基板温度に大きく影響されることが報告されている。通常、このような結晶成長時の基板温度として約 $500^\circ C$ が選ばれる。この $500^\circ C$ という温度は、III-V族化合

物半導体の結晶成長温度としては比較的低温である。

【0008】

Jpn.J.Appl.Phys. Vol.36, No.12A, Dec. 1997, Page L1572(第三従来例)において、モノメチルヒドラジン(MMeHy)をN原料に用いたGaAsNの結晶成長の場合について、結晶成長時の基板温度と結晶中の窒素混晶比との相関を示している。基板温度が500℃よりも低い場合には、MMeHyの熱分解が十分に生じず、よって結晶中へのNの取り込みが小さい。これに対して、基板温度が500℃よりも高い場合には、窒素原料種の熱的な蒸発が大きく、よってNがGaAs中に取り込まれなくなる。従って、基板温度が約500℃である場合がNを最も効率良く結晶中に取り込むことができる温度であると報告している。

【0009】

また、第二従来例においては、窒素原料としてプラズマ分解されたN₂が用いられているが、この例においても結晶成長温度として約500℃が選ばれている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

半導体レーザの活性層にGaInNAs層を用いた上記の例をはじめとして、半導体レーザの活性層にGaAsおよびGaInAsなどに窒素を混晶化した新規の化合物半導体材料を用いている。この場合、窒素を混晶化しない化合物半導体材料を用いて同等の構成を作製した場合と比較して、必ずしも良好な発光特性が得られるとは限らない。例えば、前述の第二従来例が示された文献においては、活性層(量子井戸)に、窒素を混晶化しないGaInAsを用いた場合と、窒素を混晶化したGaInNAsを用いた場合とについて、同様の構成の半導体レーザを作製している。このとき、窒素を1%混晶化した場合には発振閾値電流が約4倍に増加し、発光効率は約3分の2に低下することが報告され、窒素をほんの少し混晶化した場合には発光効率は著しく低下することが報告されている。

【0011】

発光効率が低下する原因の一つとして、従来の結晶成長方法では結晶成長温度が低すぎ、よって十分な結晶性を備えた結晶が得られていない点を指摘すること

ができる。

【0012】

例えばGaAsNの場合、低い成長温度(約500℃)で非平衡な状態で結晶成長を進行させることにより、GaAs中にNを取り込んで、熱平衡状態では実現できない結晶を作製している。GaAsNはGaAsとGaNとの混晶と見なせる。GaAsの最適な成長温度が600℃～750℃であり、GaNの最適な成長温度が900～1000℃である。これらの温度と比較して、GaAsNの混晶系にとって約500℃が最適な成長温度とは考え難い。

【0013】

また例えば、活性層と、この活性層を挟む上下のクラッド層とを含む半導体レーザにおいて、活性層がGaInNAsからなり、上下クラッド層がAlGaAs、GaInP、InGaAsP、およびAlGaInPなどからなる場合について考える。このような半導体レーザを作製する際に通常、 $Al_hGa_iIn_{1-h-i}As_jP_{1-j}$ ($h \geq 0, i > 0, j \geq 0$) からなる上下クラッド層の結晶成長温度を、GaInNAs活性層の結晶成長温度に合わせて低い基板温度(約500℃)で行っている。よって、上記と同様に、このように低い基板温度で結晶成長されたクラッド層の結晶性は十分ではない。GaInNAs活性層の下地となる $Al_hGa_iIn_{1-h-i}As_jP_{1-j}$ ($h \geq 0, i > 0, j \geq 0$) 下クラッド層の結晶性が十分でなければ、その上に結晶成長するGaInNAs活性層にも下地の下クラッド層の結晶欠陥が伝搬する。従って、このように低温でレーザ構造を作製すると、良好な発光特性が得られず、レーザ素子の劣化も速い。このような従来の低温結晶成長方法は、GaAsNまたはGaInNAsの高温成長による発光特性の向上に対する要求よりも、窒素の取り込みによる新規な材料の提供に対する要求を優先させている結果と言える。

【0014】

これに対して、発光特性を改善する試みとして、結晶成長後の熱処理の効果についての報告例がある。1998年度春季応用物理学会予稿集28p-ZM-12においては、GaAsN(窒素組成0.79%)を水素雰囲気下で700℃、10分間の熱処理することによって、発光強度が25倍に向上することが報告され

ている。しかしながら、本発明者らが検討を行った結果では、結晶成長後の熱処理だけでは、活性層にGaInNAsを用いた半導体レーザのレーザ特性を実用レベルにまで十分に向上させることができないことがわかった。さらに、このような結晶成長後の処理ではなく、結晶成長中に良好な結晶を得る工夫が必要ながことがわかった。

【0015】

本発明は上記の問題を解決することを目的としたものである。すなわち本発明の目的は、良好な発光特性を有する、V族元素の砒素を含むIII-V族化合物半導体に窒素を混晶化したIII-V族化合物半導体層の形成方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明の化合物半導体層の形成方法は、単結晶基板上に、V族元素として少なくとも窒素および砒素を含むIII-V族化合物半導体層を結晶成長させる工程を包含し、該化合物半導体層を結晶成長させる工程が、窒素原料がアルミニウムと、少なくとも該化合物半導体層の結晶成長表面で相互作用するように、該単結晶基板上に窒素原料を供給する工程を包含する。

【0017】

別の局面において、本発明の化合物半導体層の形成方法は、単結晶基板上に、V族元素として少なくとも窒素および砒素を含むIII-V族化合物半導体層を結晶成長させる工程を包含し、該化合物半導体層を結晶成長させる工程が、窒素原料とともにアルミニウム原料を同時に該単結晶基板上に供給する工程を包含する。

【0018】

別の局面において、本発明の化合物半導体層の形成方法は、単結晶基板上に、V族元素として少なくとも窒素および砒素を含むIII-V族化合物半導体層を結晶成長させる工程を包含し、該化合物半導体層を結晶成長させる工程が、該化合物半導体層の結晶表面にアルミニウムを含むIII族原子が露出された状態で、該表面に窒素原料を供給する工程を包含する。

【0019】

好適な実施態様においては、上記化合物半導体層におけるIII族元素中のアルミニウムの混晶比は0.02以上である。

【0020】

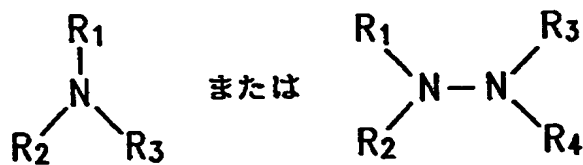
好適な実施態様においては、上記化合物半導体層を結晶成長させる工程は、上記単結晶基板の温度が500℃以上、750℃以下、より好ましくは600℃以上、750℃以下の範囲内で行われる。

【0021】

好適な実施態様においては、上記窒素原料は、

【0022】

【化2】



を含み、ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 は水素または低級アルキル基である。

【0023】

好適な実施態様においては、上記化合物半導体層の結晶成長表面におけるV族原子の被覆率は0%より大きく、50%未満である。

【0024】

好適な実施態様においては、上記化合物半導体層を結晶成長させる工程は、アルミニウムを含むIII族原料を供給する工程と、砒素原料を供給する工程をさらに包含し、該III族原料を供給する工程と、上記窒素原料を供給する工程と、該砒素原料を供給する工程とを順に含むプロセスを1回以上繰り返して行われる。

【0025】

好適な実施態様においては上記単結晶基板が{100}面を主面とする。

【0026】

好適な実施態様においては、上記単結晶基板上に $Al_hGa_iIn_{1-h-i}As_jP$

$1-j$ ($h \geq 0, i > 0, j \geq 0$) からなる層を結晶成長させる工程をさらに包含し、上記化合物半導体層を結晶成長させる工程と、該 $Al_hGa_iIn_{1-h-i}As_jP_{1-j}$ からなる結晶を成長させる工程とが、同じ温度下で行われる。

【0027】

好適な実施態様においては、上記化合物半導体層を結晶成長させる工程が、該 $Al_hGa_iIn_{1-h-i}As_jP_{1-j}$ からなる層を結晶成長させる工程の後に行われる。

【0028】

好適な実施態様においては、上記化合物半導体層を結晶成長させる工程が、該 $Al_hGa_iIn_{1-h-i}As_jP_{1-j}$ からなる層を結晶成長させる工程の前に行われる。

【0029】

好適な実施態様においては、上記化合物半導体層がインジウムをさらに含む。

【0030】

本発明の化合物半導体装置は、V族元素として少なくとも窒素および砒素を含むIII-V族化合物半導体層を少なくとも1層有する化合物半導体装置であって、該化合物半導体層が、上記のいずれかに記載された化合物半導体層の形成方法に従って形成された層である。

【0031】

好適な実施態様においては、上記化合物半導体装置は少なくとも発光層を有する発光素子であり、該発光層が上記化合物半導体層を含む。

【0032】

好適な実施態様においては、上記発光層は $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N_zAs_{1-z}$ ($0 < x, y, z < 1$) からなり、該発光層におけるAlの混晶比 x は、0.02以上、0.20以下であり、より好ましくは0.02以上、0.10以下である。

【0033】

好適な実施態様においては、上記発光素子は、 $Al_hGa_iIn_{1-h-i}As_jP_{1-j}$ ($h \geq 0, i > 0, j \geq 0$) からなるクラッド層、ガイド層、および／または障壁層をさらに有する。

【0034】

以下、本発明の作用について説明する。

【0035】

本発明によれば、窒素原料がアルミニウムと、少なくとも化合物半導体層の結晶成長表面で相互作用するように、単結晶基板上に窒素原料を供給するので、基板表面での窒素原料の分解反応を促進し、窒素原料種の熱的な蒸発を抑制する。よって、結晶成長温度を比較的高温(600℃以上、750℃以下)にしても、窒素の取り込みが十分に生じ、良好な結晶性、特に良好な発光特性を有する結晶を成長させ得ることができる。AlGaAs、GaInP、InGaAsP、およびAlGaInPからなる結晶は、この結晶成長温度と等しい比較的高温下での結晶成長によって良好な結晶性を備える。従って、これらの結晶層を上および／または下に備えたIII-V族化合物半導体結晶層を含む多層膜を作製する場合、III-V族化合物半導体結晶の成長温度を上記のような材料に最適な温度範囲に合わせることができ、多層膜の成長温度を高温に維持できる。よって、良質な結晶同士のヘテロ接合を作製することができる。

【0036】

【発明の実施の形態】

(実施形態1)

本実施形態は、図1に示すように、GaAs基板1の上に、MBE(分子線エピタキシー)法を用いて、層厚約0.5μmの $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 下部バリア層2、層厚約6nmの $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}_{0.015}\text{As}_{0.085}$ 井戸層(発光層)3、および層厚約0.1μmの $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 上部バリア層4が積層された単一量子井戸構造を有する多層膜10を結晶成長させたものである。

【0037】

以下に本実施形態の化合物半導体層の形成方法を説明する。従来の方法との違いは、発光層の結晶成長時に適正量のAl原料を添加している点にある。

【0038】

固体ソースの金属Ga、金属Al、およびAs₄、ならびにガスソースのDMeHy(ジメチルヒドラジン)を備えたMBE装置を用いて、チャンバ内にこれら

の原料を供給し、 $\{100\}$ 面を主面とするGaAs基板1の温度を650℃に保持しながら、この基板1の上に各原料の分子線を照射することによって結晶を成長させて、図1に示す単一量子井戸構造を作製した。このMBE法による結晶成長時の分子線強度として、Gaは約 3.6×10^{-7} torrとし、Alは井戸層3の成長時には約 1.9×10^{-8} torr、バリア層2および4の成長時には約 3.3×10^{-7} torrとし、As₄は約 4.7×10^{-6} torrとし、そしてDMeHyは約 3.6×10^{-6} torrとした。この結晶成長工程にわたって、必要な原料をすべて同時に供給した。特にAlGaInAs井戸層3を作製する時には、後に図2～4を用いて説明するように、AlとDMeHyとを同時に供給する点が重要であった。

【0039】

以上のようにして、GaAs基板1上にAl_{0.5}Ga_{0.5}As下部バリア層2、Al_{0.05}Ga_{0.95}N_{0.015}As_{0.085}井戸層(発光層)3、およびAl_{0.5}Ga_{0.5}As上部バリア層4を順次結晶成長させた。この多層膜10の発光層3におけるアルミニウムの混晶比は0.05であり、窒素混晶比は0.015であった。井戸層3を構成するAl_{0.05}Ga_{0.95}N_{0.015}As_{0.085}の組成は、GaAs基板に対して、約-0.3%の引っ張り歪を有する組成である。

【0040】

さらに、作製した多層膜を室温でフォトルミネッセンスを測定した結果、この多層膜は波長約1.26 μmで発光することが確認され、作製したAl_{0.5}Ga_{0.5}As/AlGaInAs/Al_{0.5}Ga_{0.5}As構造は単一量子井戸を構成していることがわかった。さらに、発光スペクトルの半値幅は25 meVと十分に狭く、試料面内で発光波長、発光強度の不均一はなく、表面状態も極めてスムーズであった。よって、高品質の結晶が得られていることが確認できた。

【0041】

(実施形態2～5)

結晶成長工程の井戸層の成長時におけるAl原料(金属Al)の分子線強度を約 7.3×10^{-9} torr、約 4.0×10^{-8} torr、約 6.3×10^{-8} torr、および約 8.8×10^{-8} torrに調節して、Al混晶比をそれぞれ0.0

2、0.1、0.15、0.2としたこと以外は実施形態1と同様にして多層膜を形成した。この多層膜の井戸層における窒素混晶比の結果を図2に示す。

【0042】

(比較例1)

結晶成長工程におけるA1原料を供給せずに、A1混晶比を0としたこと以外は実施形態1と同様にして多層膜を形成した。この多層膜の井戸層における窒素混晶比の結果を図2に示す。

【0043】

以下、実施形態1～5および比較例1について図2を参照して説明する。図2は、成長温度650℃にて、一定の原料供給条件で結晶を作製した時の井戸層中の窒素混晶比のA1供給量依存性を示す図である。A1の固相比が、2%(混晶比 $x = 0.02$)を越える程度にA1原料を添加した時に窒素の取り込みの増加が見られはじめ、その効果が現れた。

【0044】

(実施形態6～9)

結晶成長工程における基板温度を、500℃、550℃、600℃および750℃としたこと以外は実施形態1と同様にして多層膜を形成した。この多層膜の井戸層における窒素混晶比の結果を図3に示す。

【0045】

(比較例2および3)

結晶成長工程における基板温度を、400℃および450℃としたこと以外は実施形態1と同様にして多層膜を形成した。この多層膜の井戸層における窒素混晶比の結果を図3に示す。

【0046】

(比較例4～7)

A1原料の供給を行わず、結晶成長工程における基板温度を、450℃、500℃、550℃、および600℃としたこと以外は実施形態1と同様にして多層膜を形成した。この多層膜の井戸層における窒素混晶比の結果を図3に示す。

【0047】

以下、実施形態 1、6～9 ならびに比較例 2～7 について図 3 を参照して説明する。

【0048】

図 3 は、井戸層中の窒素混晶比 z の成長温度依存性を示す図である。図中 (a) のプロットは、Al を含む実施形態 1、6～9 ならびに比較例 2 および 3 を示し、(b) のプロットは、Al を含まない比較例 4～7 を示す。

【0049】

Al を含まない場合には基板温度約 500℃ で窒素混晶比が最も大きくなり、基板温度がこれよりも高い場合にも低い場合にも井戸層中の窒素混晶比は低下した。450℃ および 600℃ で結晶成長を行った試料では、窒素混晶比は組成オーダーで検出されなかった。この理由は、基板温度が低いと原料の熱分解が十分に生じず、基板温度が高いと物理吸着状態の窒素原料種が熱的に蒸発することによると考えられる。III 族元素にインジウムを含む化合物半導体に窒素を混晶化する場合、基板温度を上げることは困難である。

【0050】

一方、Al を含む場合には、基板温度 500℃ で最も窒素の取り込みが多くなる点は Al を含まない場合と同様であるが、基板温度がこれより高くても窒素の取り込みは大幅には低下しなかった。すなわち、図 3 より、Al を含む場合には Al を含まない場合に比べて基板温度が 450℃～750℃ の範囲内で窒素の取り込みが改善されていることがわかった。さらに、AlGaAs、InGaP、InGaAsP、および AlGaInP などの最適成長温度である 600～750℃ 付近にまで基板温度を上げることが可能であることがわかった。Al を含まない場合に比べて、Al を含む場合に基板温度が 500℃ より低い場合 (例えば 450℃ の場合) にも窒素混晶比が増加する理由は、窒素原料と同時に反応性の高い Al 原料が供給されている為、原料の基板表面での分解反応が促進されたことによると推測される。これに対して、Al を含まない場合に比べて、基板温度が 500℃ より高い場合に窒素混晶比が増大し、かつ基板温度の上昇に対して窒素混晶比が減少しにくい理由は、Al が熱的にほとんど蒸発しない為に、Al を含む結晶はそれ自体が熱的にエッチングされにくいこと、特に結晶成長中の結合

力の強い Al-N 結合の生成が、窒素の熱脱離を抑制していることによると推測される。なお、基板温度が 750℃ よりも高い場合には Ga の熱蒸発が激しくなり、平坦な表面をもつ結晶の作製は困難であった。

【0051】

(実施形態 10)

結晶成長工程における N 原料 (DMeHy) の分子線強度を約 2.4×10^{-6} torr に調節して、窒素混晶比を 0.01 としたこと以外は実施形態 1 と同様にして多層膜を形成した。この多層膜のフォトルミネッセンス発光強度の測定結果を 1 として図 4 に示す。

【0052】

(実施形態 11~14)

結晶成長工程における基板温度を、500℃、550℃、600℃、および 750℃ としたこと、および実施形態 10 と同じ窒素混晶比 0.01 を得るために窒素原料 (DMeHy) の分子線強度を適宜変更したこと以外は実施形態 10 と同様にして多層膜を形成した。この多層膜のフォトルミネッセンス発光強度の測定結果を実施形態 10 の測定結果を基準として図 4 に示す。

【0053】

(比較例 8 および 9)

結晶成長工程における基板温度を、400℃ および 450℃ としたこと、および実施形態 10 と同じ窒素混晶比 0.01 を得るために窒素原料 (DMeHy) の分子線強度を適宜変更したこと以外は実施形態 10 と同様にして多層膜を形成した。この多層膜のフォトルミネッセンス発光強度の測定結果を実施形態 10 の測定結果を基準として図 4 に示す。

【0054】

(比較例 10 および 11)

Al 原料の供給を行わず、結晶成長工程における基板温度を、500℃ および 550℃ としたこと、および実施形態 10 と同じ窒素混晶比 0.01 を得るために窒素原料 (DMeHy) の分子線強度を適宜変更したこと以外は実施形態 10 と同様にして多層膜を形成した。この多層膜のフォトルミネッセンス発光強度の測

定結果を実施形態10の測定結果を基準として図4に示す。

【0055】

以下、実施形態10～14および比較例8～11について図4を参照して説明する。

【0056】

図4は、窒素を1%(z : 0.01)混晶化した結晶のフォトルミネッセンス発光強度の成長温度依存性を示す図である。図中(a)のプロットは、A1を含む実施形態10～14ならびに比較例8および9を示し、(b)のプロットは、A1を含まない比較例10および11を示す。

【0057】

A1を含まない場合には、図3を参照して、成長温度550℃を超えると窒素の取り込みが困難となるので、結晶の作製自体が困難になる。図4より、基板温度が550℃以上では結晶成長が困難となり発光強度も低下する。これに対して、A1を含む場合には、図3を参照して、基板温度750℃まで結晶成長が可能であり、高い基板温度でも窒素の取り込みが十分に生じる。図4より、基板温度が500℃～750℃の範囲内で、A1を含まない場合に比べて発光強度が向上していることがわかった。特に600℃以上で作製した場合に発光強度が大きくなることがわかった。つまり、より非平衡な状態で結晶成長が進行するように、低い基板温度(500℃)を選んで結晶成長を行って、窒素の取り込みの増加を図ることを優先していた従来の方法とは異なり、本発明によると、より高い温度でも窒素の取り込みが行えることから、GaAsN混晶系における最適な成長温度に近い温度範囲で結晶成長を行うことができるようになった。

【0058】

上記のように図3および図4を参照して説明した、実施形態1、6～9ならびに比較例2～7と、実施形態10～14および比較例8～11とから、窒素の取り込みが十分で、かつ良好な発光特性が得られるための基板温度は500℃以上、750℃以下であり、より好ましくは600℃以上、750℃以下である。

【0059】

(比較例12～14)

結晶成長工程における As_4 の分子線強度を約 $8.0 \times 10^{-6} Torr$ 、約 $2.0 \times 10^{-5} Torr$ 、および $3.0 \times 10^{-5} Torr$ としたこと以外は実施形態1と同様にして多層膜を形成した。この多層膜の井戸層における窒素混晶比の結果を図5に示す。このとき、RHEED観察の結果から表面超構造は (2×4) (V族元素の砒素および窒素の被覆率約75%)であった。

【0060】

以下、実施形態1および比較例12～14について図5を参照して説明する。

【0061】

図5は、As以外の原料の供給および成長温度を一定に保ったまま、 As_4 の供給量を変化させた場合の井戸層における窒素混晶比を示している。図5より、Alの添加と成長温度以外に、 As_4 供給条件が結晶成長に影響を与えていることがわかった。図5はまた同時に、成長中のRHEED観察の結果から得られる表面超構造(surface reconstruction)のパターンも示している。表面超構造が (2×4) (砒素および窒素の被覆率約75%)となる As_4 の供給が過剰な成長条件の場合には、窒素混晶比が小さい。これに対して、表面超構造が (3×1) (砒素および窒素の被覆率約40%)となる成長条件の場合には、供給原料のN/As比の増加分以上に窒素混晶比が増加する。表面超構造が (4×2) (砒素および窒素の被覆率0%)となるAsが少ない条件では、Gaのドロップレットの発生の為に、得られた膜の表面は非常に荒れたものであった。

【0062】

以上のことから、窒素原料であるDMeHyの表面分解、および分解された窒素原子の吸着は、成長中の表面のIII族原子の露出の程度によって変化していることがわかる。最適な成長条件は、III族原子が表面の半分以上(上記の実施形態1では60%)で露出している状態で、かつIII族原子が過剰なドロップレットを作らない状態であり、実施形態1におけるAlGaAsNの場合には表面超構造が (3×1) となる条件であった。このことは、AlのないGaAsNの成長時にも同様(図示せず)であったが、III族元素にAlを含む場合で特に顕著であった。

【0063】

----- 以上の実施形態においては、 $\text{AlGaAs}/\text{AlGaInAs}/\text{AlGaAs}$ 構造を作製した例について説明したが、上下バリア層は、 GaAs を含む他の Al 混晶比の AlGaAs 、 GaInP 、 InGaAsP 、および AlGaInP などの他の材料でも良い。

【0064】

以上の実施形態においては、 $\{100\}$ 面を主面とする基板を用いたが、任意の適切な面方位を有する基板を用い得る。例えば、基板面としては、 $\{n11\}$ A 、 B 面 ($n=1, 2, 3, 4 \dots$)、および $\{110\}$ 面など、またはこれらの面を任意の方向に $2 \sim 15^\circ$ 傾斜させた面などが挙げられる。

【0065】

以上のように、本発明の化合物半導体層の形成方法によれば、 V 族元素として窒素と砒素とを両方含む $\text{III}-V$ 族半導体材料の結晶成長温度を従来よりも高く (600°C 以上、 750°C 以下に) することが出来る。このように結晶成長温度を高くしても窒素やインジウムの取り込みが十分に生じ、良好な結晶性、特に良好な発光特性を有する結晶を成長させることが可能となる。特に、結晶性の良い AlGaAs 、 GaInP 、 InGaAsP 、 AlGaInP を成長するのに適した温度範囲と同等の高温にしても窒素の取り込み (窒素混晶比) が低下せず、 V 族元素として窒素と砒素とを両方含む $\text{III}-V$ 族半導体材料の上および/または下に AlGaAs を備えた多層膜構造を作製するのに適する。また、基板表面に反応性の高い Al が存在する為、基板表面での窒素化合物原料の分解反応を利用して窒素を取り込む場合、窒素原料の分解効率、取り込み効率が著しく向上する。

【0066】

なお、上記の作用および効果は、作製しようとする GaAsN 層に少量の Al を添加した場合にのみ見られた。他の III 族元素であるインジウム (In)、他の V 族元素であるリン (P) またはアンチモン (Sb) を添加しても、本発明のように Al を添加した場合のような特別な作用および効果は見られなかった。さらに、 Al と In との同時添加は、蒸気圧が高く熱的に蒸発しやすい In の熱的な蒸発を抑制する効果も同時に生じるので、 In を含む混晶系における In 組成の精密な制御を行う場合に都合が良い。

【0067】

(実施形態15)

本実施形態は、図1と同様に、GaAs基板1の上に、CBE(ケミカルビームエピタキシー)法を用いて、層厚約 $0.5\mu\text{m}$ の $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 下部バリア層2、層厚約 7nm の $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}_{0.05}\text{As}_{0.95}$ 井戸層(発光層)3、および層厚約 $0.1\mu\text{m}$ の $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 上部バリア層が積層された単一量子井戸構造を有する多層膜10を結晶成長させたものである。

【0068】

以下に本実施形態の化合物半導体層の形成方法を説明する。従来の方法との違いは、適正量のAl原料を含むIII族原料を供給する工程、III族面へ窒素原料を供給する工程、および砒素原料を供給する工程を一周期のプロセスとし、そのプロセスを複数回繰り返すことによって結晶成長を行っている点にある。

【0069】

TMGa(トリメチルガリウム)、 AsH_3 (アルシン)、 NH_3 (アンモニア)、そしてTMA1(トリメチルアルミニウム)を備えたCBE装置を用いて、チャンバ内にこれらの原料を供給し、 $\{100\}$ 面を主面とするGaAs基板1の温度を 600°C に保持しながら、この基板1の上に結晶を成長させて、図1と同様の構造を有する上記の単一量子井戸構造を作製した。このCBE法による結晶成長時の分子線強度として、TMGaは約 $3.5 \times 10^{-7}\text{torr}$ とし、TMA1はバリア層2および4の成長時には約 $1.5 \times 10^{-7}\text{torr}$ 、井戸層3の成長時には約 $1.8 \times 10^{-8}\text{torr}$ とし、 AsH_3 は約 $8.0 \times 10^{-6}\text{torr}$ とし、そして NH_3 は約 $1.0 \times 10^{-5}\text{torr}$ とした。

【0070】

この結晶成長工程において、バリア層2および4であるAlGaAsを結晶成長させる際には必要な原料をすべて同時に供給した。これに対して、井戸層3であるAlGaInAs層を結晶成長させる際には、図6に示すシーケンスで原料を交互に供給した。この原料を交互に供給する工程は、Al原料を含むIII族原料を供給する工程A、III族面へ窒素原料を供給する工程B、および砒素原料を供給する工程Cを一周期のプロセスとしている。

【0071】

図6(a)～(d)は、それぞれの原料ガスを供給するタイミングチャートを示す。全ての原料を同時に供給しながら下バリア層2を成長させた後、交互に原料を供給し始めた。まず工程AにてTMGaとTMA1を2秒間供給し、III族終端面を形成した。次に工程BにてNH₃を3秒間供給して部分的に窒化した。続いて、工程CにてAsH₃を2秒間供給し、AlGaAsNの1分子層を形成する。これらの工程A～Cを1周期のプロセスとし、このプロセスを適当な回数だけ繰り返すことにより、所定の層厚のAlGaNA_s層(井戸層)3を得た。その後、全ての原料を同時に供給しながら上バリア層4を成長させた。

【0072】

以上のようにして、GaAs基板1上にAl_{0.3}Ga_{0.7}As下部バリア層2、Al_{0.05}Ga_{0.95}N_{0.05}As_{0.95}井戸層(発光層)3、およびAl_{0.3}Ga_{0.7}As上部バリア層4を順次結晶成長させた。この多層膜10の発光層3におけるアルミニウムの混晶比は0.05であり、窒素混晶比は0.05であった。井戸層3を構成するAl_{0.05}Ga_{0.95}N_{0.05}As_{0.95}の組成は、GaAs基板に対して、-1%の引っ張り歪を有する組成である。

【0073】

このように作製された試料の室温でのフォトルミネッセンスの発光強度を測定した結果、良好な発光特性を有するAlGaAs/AlGaNA_s/AlGaAs量子井戸が作製されていることがわかった。従来のようにAlを添加しないで本実施形態と同様の方法により同程度に窒素が混晶化されるように窒素原料を供給したAlGaAs/GaNA_s/AlGaAs量子井戸を作製したところ、その窒素の取り込み量は、本実施形態に比べて一桁程度低いものであった。さらに、本実施形態で得られた多層膜には発光波長、強度の不均一はなく、発光強度が強く、結晶表面のモロロジーも極めてスムーズであった。

【0074】

本実施形態では、全ての原料を同時に供給した上記の実施形態1～14と異なり、III族原料、窒素原料、および砒素原料を順次、それぞれ単独で供給している。これは、Alを含むIII族元素が基板最表面に現われている時に窒素原料で

ある NH_3 を供給すると、 NH_3 の熱分解が促進されることを積極的に利用した成長方法であり、窒素の取り込み効率が特に高くなる。この窒素の取り込み効率が特に高くなることを、図6を参照しながら、以下にさらに詳しく説明する。

【0075】

まず、図6の工程Aで、合計が1原子層分以下のGaとAlとを供給することができるTMGaとTMAIとを同時に照射する。この時に供給されるIII族原子は1原子層分以下であればその量は任意であるが、III族原料としてTMGaやTMAIなどの有機金属化合物を用いていれば、III族元素1原子層分だけの成長で成長が自己停止する原子層エピタキシーのモードを使うこともできる。次に、工程Bで NH_3 を供給する。この工程Bで供給する NH_3 は、固相比5% (混晶比 $z = 0.05$)となる分だけ窒素が取り込まれるように、供給時間を制御する。このように、活性なAlを含むIII族原子が基板表面に露出している状態で NH_3 を供給すると、表面反応により NH_3 の吸着/分解が促進される。仮に、この NH_3 の供給と同時に AsH_3 を供給すると、 NH_3 よりも分解温度が低くて吸着しやすいAs原子で基板表面が素早く覆われて、 NH_3 の表面分解反応の確率が低下する。工程Cで AsH_3 を単独で供給し、基板表面の窒素が吸着していないIII族原子を砒素によって終端する。この工程Cで供給される AsH_3 は0.95原子層分以上の供給量であるが、Asは基板表面の窒素原子と結合していないIII族原子にだけ吸着し、それ以上の余分なAsは反応すべきIII族原子がないために吸着しないまま脱離する。工程Bで、先に化学吸着した窒素原子は、Ga-N結合およびAl-N結合の結合エネルギーが非常に大きいことから、後から供給されるAs原子と置換されることはない。A~Cの工程を1サイクル実行するごとに1分子層以下のAlGaAsN層が形成される。厚膜を成長する場合にはこのサイクルを複数回繰り返せば良い。

【0076】

V族元素として砒素と窒素とを含む化合物(例えばGaAsN)を結晶成長する場合、砒素化合物(GaAs)と窒素化合物(GaN)とに相分離しやすく、均一に砒素と窒素とが混じり合った結晶を成長させるのは困難である。しかし、本実施形態のように砒素原料と窒素原料とをタイミングをずらして供給すると、それぞ

れの砒素原子と窒素原子の吸着サイトの干渉および競合が生じず、砒素と窒素とがランダムに混じり合った結晶が作製される。すなわち、アルミニウム原料を添加して作った活性なIII族原子が露出している表面に窒素原料だけを供給することにより、窒素原料の分解効率、取り込み効率を著しく向上させるとともに、砒素原子との吸着サイトの競合を生じさせない。

【0077】

本実施形態においては、上記の作用を鑑みると、基板の面方位に関してはIII族面とV族面とを交互に露出することができる{100}面および{100}面を任意の方向に2〜15°程度傾斜させた面が望ましい。

【0078】

本実施形態では、供給する原料の量を単位時間当たりの供給量と供給時間とで制御したが、反射高速電子線回折(RHEED)の振動の位相をモニターしながら原料の供給シーケンスを制御すれば、原料の供給量がより精度よく制御できるようになることは言うまでもない。さらに、各原料の供給後に、残留原料を追いつために待ち時間(原料を全く供給しない時間)を設けても良い。特に、単位時間当たりの供給量が比較的多いV族原料の供給後に待ち時間を設けるのが好ましい。

【0079】

本実施形態においては、AlGaAs/AlGaAsN/AlGaAs構造を作製した例について説明したが、上下バリア層は、GaAsを含む他のAl混晶比のAlGaAs、GaInP、InGaAsP、およびAlGaInPなどの他の材料でも良いことは言うまでもない。

【0080】

(実施形態16)

本実施形態においては、図7に示すような発振波長1.3μmの半導体レーザー100を作製した。波長1.3μmは、石英系光ファイバーの波長分散が極小となる波長であり、光ファイバーを用いた光通信において重要な波長である。この半導体レーザー100は、n型GaAs基板(300μm)11と、この上に積層配設されたn型GaAsバッファ層(0.5μm)12、n型Al_{0.35}Ga_{0.65}As

下クラッド層(1 μ m)13、ノンドープAl_{0.05}Ga_{0.95}Asガイド層(0.1 μ m)14a、ノンドープAl_{0.05}Ga_{0.64}In_{0.31}N_{0.015}As_{0.985}井戸層(+2%圧縮歪、6nm)15、ノンドープAl_{0.05}Ga_{0.95}Asガイド層(0.1 μ m)14b、およびp型Al_{0.35}Ga_{0.65}As上クラッド層(1 μ m)16と、上クラッド層16の上に配設されたp型GaAsコンタクト層(0.5 μ m)17およびポリイミド電流狭窄層18とこれらの積層構造体を挟むAuGe電極金属19aおよびAuZn電極金属19bとからなる。

【0081】

以下に本実施形態の化合物半導体層の形成方法を説明する。従来の方法との違いは、量子井戸層の結晶成長時に適正量のAl原料を添加しながら作製している点にある。

【0082】

固体ソースのGa原料、In原料、Al原料、およびAs原料、ならびにガスソースのNH₃(アンモニア)を備えたMBE装置を用いて、{100}面を主面とするGaAs基板11の温度を600℃に保持しながら、この基板11の上に各原料の分子線を照射することによって結晶を成長させて、バッファ層12、下クラッド層13、ガイド層14a、井戸層15、ガイド層14b、上クラッド層16、およびコンタクト層17が積層された多層膜を作製した。ここで、ガスソースのNH₃は、アルミナ触媒を用いたクラッキングを行って供給した。伝導型制御のためのドーパントとして、固体SiをSiドーパ用に、固体BeをBeドーパ用に用いた。成長速度は0.5 μ m/時間とした。各層の成長時には必要な原料をすべて同時に供給した。特に、井戸層15であるAlGaInNAs層を作製する時にはAlとNH₃とを同時に供給した。

【0083】

上記のようにMBE法により多層膜を結晶成長した後、コンタクト層17、および上クラッド層16の一部を幅3 μ mのストライプ状にエッチング加工してリッジ型導波路構造とし、リッジ側面にはポリイミドによる電流狭窄層18を施し、上下に電極19aおよび19bを形成して半導体レーザ100を作製した。

【0084】

このようにして作製した半導体レーザ1-0-0は、室温において発振閾値電流20 mA、波長1.3 μ mでレーザ発振した。特性温度は180 Kであった。さらに、半導体レーザ素子は80℃、10 mWにおけるエージング試験の結果、5000時間以上の安定走行が確認された。

【0085】

ところで、波長1.3 μ mで発光するGa_{0.7}In_{0.3}N_{0.01}As_{0.99}井戸層へAlを混晶化する場合、Alの混晶化に伴う禁制帯幅の拡大を打ち消して発振波長を一定(1.3 μ m)に保つには、窒素とインジウムの混晶比を増加させる必要がある。図8は、Alの混晶比xと、1.3 μ mの波長を保つ為の窒素とインジウムの混晶比の条件との関係を示すものである。図8より、例えば、本実施形態のようにAl混晶比xが0.05の場合には、Alを混晶化しない場合に対して窒素混晶比を約1.36倍に増加させる必要があることがわかる。

【0086】

本実施形態においては、Al_{0.35}Ga_{0.65}Asをクラッド層にAl_{0.05}Ga_{0.95}Asをガイド層に用いた場合を一例にとって説明したが、クラッド層、ガイド層、障壁層は、GaAsを含む他のAl混晶比のAlGaAsや、GaInP, InGaAsP, AlGaInPなど、Al_hGa_iIn_{1-h-i}As_jP_{1-j}($h \geq 0$, $i > 0$, $j \geq 0$)で表現できる他の材料であっても、井戸層のAlGaInNAsと同じ最適成長温度範囲に最適成長温度があるので、本発明に用いることができる。

【0087】

(比較例15)

図7中の井戸層15を、Alを含まない材料であるGa_{0.7}In_{0.3}N_{0.01}As_{0.99}で構成し、窒素の取り込みを行う為に成長温度を500℃として結晶成させたこと以外は実施例16と同様にして波長1.3 μ mで発振する半導体レーザを作製した。この場合には、発振閾値は65 mA、特性温度は105 Kであり、本発明の実施例16の半導体レーザ素子よりも特性の劣ったものであった。これは、井戸層にAlを含まない場合には窒素の取り込みを行う為には結晶成長温度をIII-V族化合物の成長温度としては低い温度にしか設定できなかったことに起

因する。これにより、井戸層の結晶性が十分良好でなく、十分な光学利得が得られなかったと考えられる。

【0088】

図9は、井戸層のAl混晶比が0.05である実施形態16の半導体レーザと、井戸層のAl混晶比を0, 0.02, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25としたこと以外は、実施形態16と同様の構成を有する半導体レーザの発振閾値電流をプロットした図である。各半導体レーザにおいては、発振波長を $1.3\mu\text{m}$ に保つために、図8の関係に従って窒素とインジウムの混晶比をそれぞれ調節した。なお、Al混晶比が0の素子は、窒素の取り込みを行うために成長温度を500℃として結晶成長させている。

【0089】

一般に砒素化合物に窒素を混晶化する場合、窒素の混晶比の増加に伴って結晶性が急激に悪化する。しかしながら本発明の方法に従って作製された素子では、Al混晶比を0.02～0.20の範囲で作製したものに関して、Al混晶比の増加とともに窒素混晶比も増加しているにもかかわらず、Al混晶比0の素子よりも発振閾値電流の低下が見られた。特に0.02～0.10の範囲では、発振閾値電流が従来の半分以下となり、特に優れた半導体レーザが作製された。一方、Al混晶比 x が0.25である素子では、逆に従来よりも発振閾値電流の増加が見られた。図8より、この素子ではAl混晶比0の素子よりも井戸層の窒素混晶比が約3倍に増加しており、窒素混晶比の増加に伴う結晶性の劣化が生じているために素子特性が悪化する結果となった。

【0090】

(実施形態17)

上部バリア層および下部バリア層の材料を、GaAs基板に格子整合する $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ としたこと、ならびに基板温度を600℃にしたこと以外は実施形態1と同様にして、図1の構造を有する多層膜を作製した。多層膜を成長させて形成する間、基板温度を一定とした。

【0091】

(実施形態18)

上部バリア層および下部バリア層の材料を、GaAs基板に格子整合する $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.5}\text{P}$ としたこと、ならびに基板温度を600℃にしたこと以外は実施形態1と同様にして、図1の構造を有する多層膜を作製した。多層膜を成長させて形成する間、基板温度を一定とした。

【0092】

(実施形態19)

上部バリア層および下部バリア層の材料を、GaAs基板に格子整合する $\text{In}_{0.43}\text{Ga}_{0.57}\text{As}_{0.2}\text{P}_{0.8}$ としたこと、ならびに基板温度を600℃にしたこと以外は実施形態1と同様にして、図1の構造を有する多層膜を作製した。多層膜を成長させて形成する間、基板温度を一定とした。

【0093】

上記の実施形態17～19における単一量子井戸において、 $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}_{0.015}\text{As}_{0.085}$ 井戸層からのフォトルミネッセンス発光強度は、バリア層をAlGaAs層とした実施形態1～16と同程度の強度であった。

【0094】

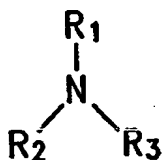
上記全ての実施形態において、Ga原料、In原料、Al原料、およびAs原料としては、任意の適切な原料を使用し得る。例えば、Ga原料としては、金属Ga、TMGaおよびTEGa(トリエチルガリウム)などの有機金属化合物、ならびに GaCl_3 などの塩化物などが挙げられる。In原料としては、金属In、およびTMInなどの有機金属化合物などが挙げられる。Al原料としては、金属Al、およびTMAIなどの有機金属化合物などが挙げられる。As原料としては、金属Asから得られる As_4 および As_2 、TMAAs(トリメチルアルシン)などの有機金属化合物、ならびに AsH_3 などの水素化物などが挙げられる。

【0095】

さらに上記実施形態においては、窒素原料としてアンモニアを用いた結果について示したが、Alを含む活性な結晶表面で原料の分解が促進される効果は

【0096】

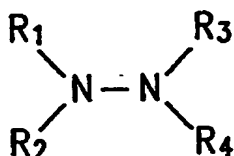
【化 3】



で表すことができるアンモニアおよびその有機化合物、または

【0097】

【化 4】



で表すことができるヒドラジンおよびその有機化合物などの他の窒素原料についても同様に得られる。ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 は水素または低級アルキル基である。なお、ラジカル励起された窒素原子を含む窒素化合物を窒素原料を用いても良い。本発明によれば、これらの原料を用いても従来よりも高温で結晶成長させ、窒素原子を効率良く導入することができる。また、供給原料がIII族元素としてインジウム(In)、V族元素としてリン(P)を含んでいても良い。特にInは蒸気圧が高く熱的に蒸発しやすい為、AlとInの同時添加は、Inの熱的な蒸発を抑制する効果も同時に有するので都合が良い。

【0098】

上記の実施形態においては、III族元素としてGa、In、およびAl、ならびにV族元素としてAsおよびNを適宜含んだ化合物半導体について示したが、その他のIII族元素(Bなど)、V族元素(SbおよびPなど)、および不純物元素(Zn, Be, Mg, Te, S, Se, Siなど)が適宜含まれていても良い。

【0099】

上記全ての実施形態において、基板材料としてGaAsを用いた場合について一例を示してきたが、基板材料はGaAsに限定されるものではなく、別の基板材料を用いても同様の効果が得られる。例えばInGaAs基板などのその他の

III-V族化合物半導体基板、ZnS基板などのIII-V族化合物半導体基板、

Ge基板などのIV族半導体基板を用いることができる。

【0100】

またさらに、上記の実施形態においては、結晶成長の方法についてMBE法およびCBE法について述べたが、MO-MBE(有機金属分子線エピタキシー)法、GS-MBE(ガスソースMBE)法、MOCVD法、ハイドライドVPE法、およびクロライドVPE法などを用いても同様の効果が得られる。

【0101】

本明細書を通じて、用語「上」は基板から離れる方向を示し、用語「下」は基板へ近づく方向を示すものとする。「下」から「上」の方向へ向かって結晶成長が進行する。

【0102】

本発明は上記の実施形態に示した結晶組成、バンドギャップ波長、ヘテロ接合の組み合わせに限定されることなく、他の組成、バンドギャップをもつV族元素として窒素(N)と砒素(As)とを両方含むIII-V族化合物半導体混晶の作製に対して適用することが可能であることは言うまでもない。また、本発明は成長層が基板結晶に格子整合する場合に限定されるものではなく、例えば半導体レーザの歪量子井戸構造など、結晶欠陥を誘発するものでなければ格子不整を有する混晶比であっても良い。

【0103】

【発明の効果】

本発明によれば、V族元素の砒素を含むIII-V族化合物半導体に窒素を混晶化したIII-V族化合物半導体材料において、良好な発光特性を有する結晶を作製することができる化合物半導体層の形成方法を提供することができる。より詳細には、AlGaAsなどの最適な結晶成長温度と同じ程度まで成長温度を高くしても、十分な量の窒素を混晶化することができる。従って、半導体レーザをはじめとする発光デバイスの構造を作製するのに都合の良い化合物半導体層の形成方法を提供することができる。さらに、本発明の化合物半導体層の形成方法を化合物半導体装置の製造に適用することにより、優れた特性をもつ化合物半導体装

置が提供される。特に、発光デバイスの発光層として用いるのに十分な結晶性、発光特性を有する化合物半導体膜を得ることができ、発光特性、発光効率、素子寿命に優れたデバイスが得られるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施形態 1～15 および 17～19、ならびに比較例 1～14 において作製した単一量子井戸の構成を示す断面模式図である。

【図 2】

実施形態 1～5 および比較例 1 において、一定の成長温度、原料供給条件で結晶を作製した井戸層の窒素混晶比の Al 混晶比依存性を示す図である。

【図 3】

一定の原料供給条件で結晶を作製した井戸層の窒素混晶比の成長温度依存性を示す図であり、(a)は Al 原料を含む実施形態 1、6～9 ならびに比較例 2 および 3 のプロット、(b)は Al 原料を含まない比較例 4～7 のプロットである。

【図 4】

窒素を 1% 混晶化 ($z = 0.01$) した結晶のフォトルミネッセンス発光強度の成長温度依存性を示す図であり、(a)は Al 原料を含む実施形態 10～14 ならびに比較例 8 および 9 のプロット、(b)は Al 原料を含まない比較例 10 および 11 のプロットである。

【図 5】

実施形態 1 および比較例 12～14 において、As 以外の原料の供給や成長温度を一定に保ったまま、As の供給量が増減した場合の膜中に取り込まれる窒素濃度の変化を示す図である。

【図 6】

実施形態 15 における井戸層形成時の原料供給シーケンスを示す図である。

【図 7】

実施形態 16 において作製した半導体レーザの構造を示す、レーザ出射端面方向から見た断面模式図である。

【図 8】

1: $3\text{ }\mu\text{m}$ 波長で発光する半導体レーザのAlGaInNAs井戸層における、Al、N、およびInの混晶比の関係を示す図である。

【図9】

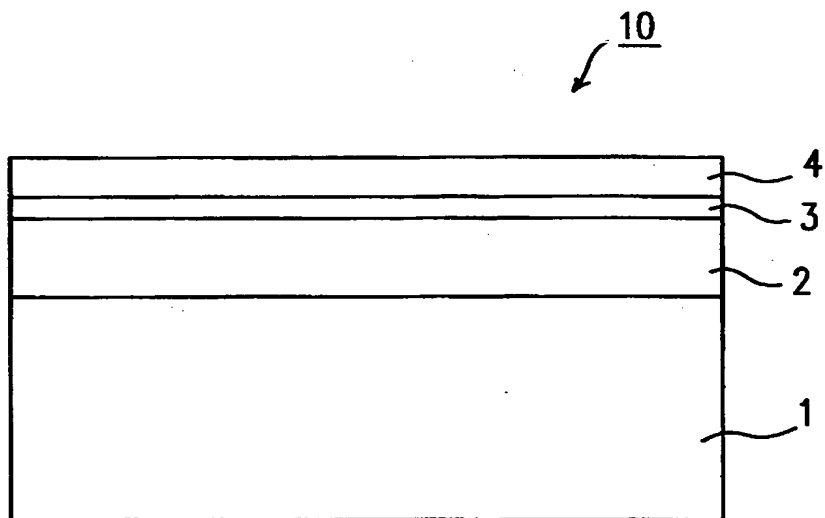
実施形態16において作製した半導体レーザの発振閾値電流の、井戸層におけるAl混晶比依存性を示す図である。

【符号の説明】

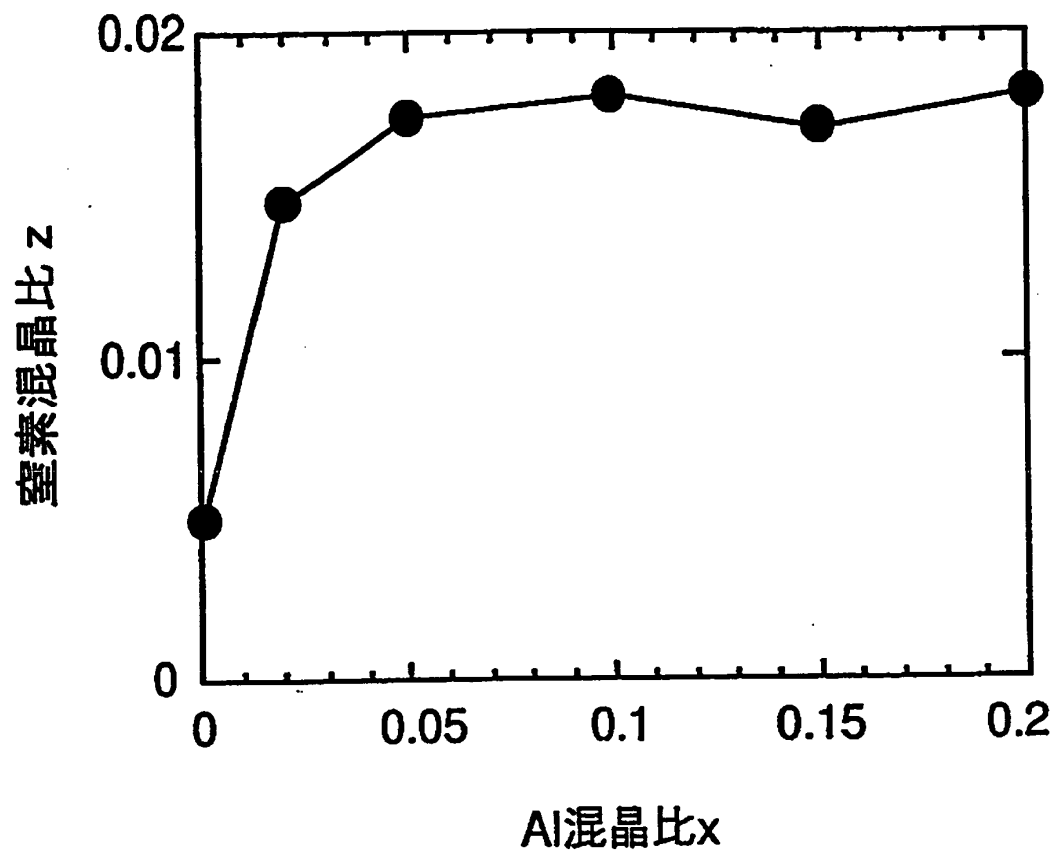
- 1 基板
 - 2 下部バリア層
 - 3 井戸層
 - 4 上部バリア層
 - 10 多層膜
 - 11 基板
 - 12 バッファ層
 - 13 下クラッド層
 - 14 a、14 b ガイド層
 - 15 井戸層
 - 16 上クラッド層
 - 17 コンタクト層
 - 18 電流狭窄層
 - 19 a、19 b 電極金属
 - 100 半導体レーザ
-

【書類名】 図面

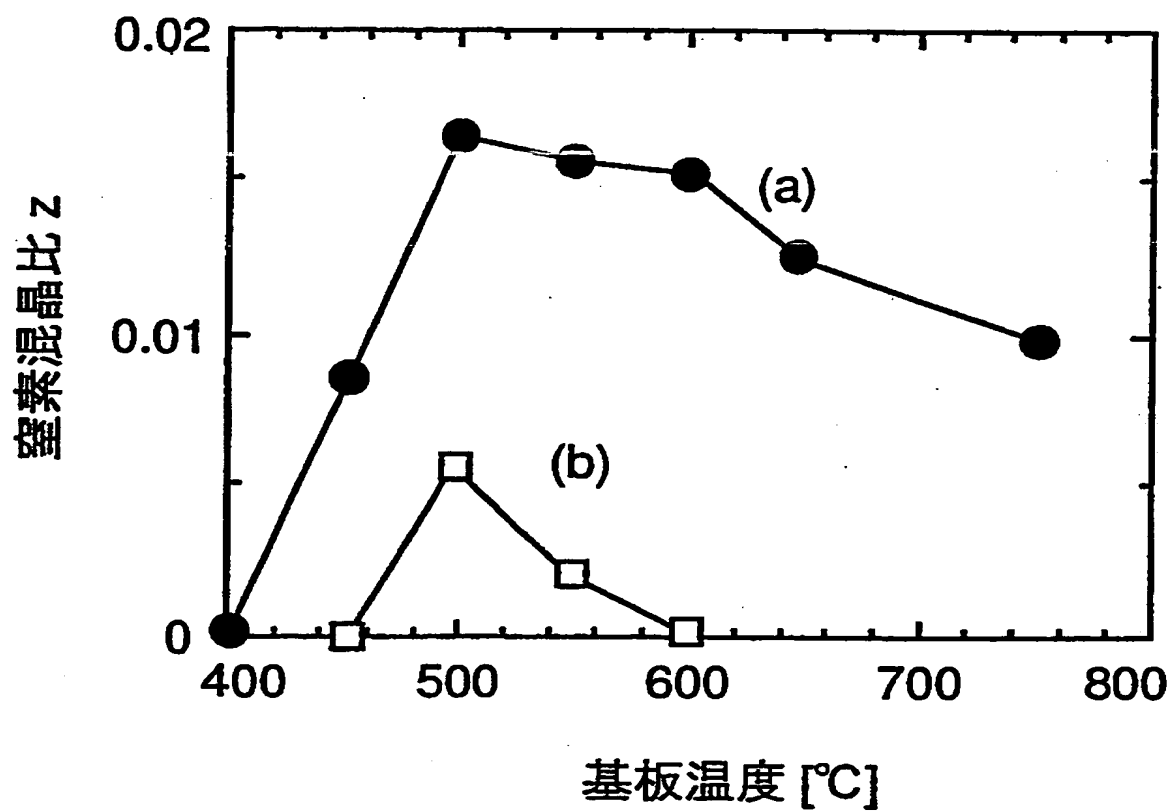
【図 1】



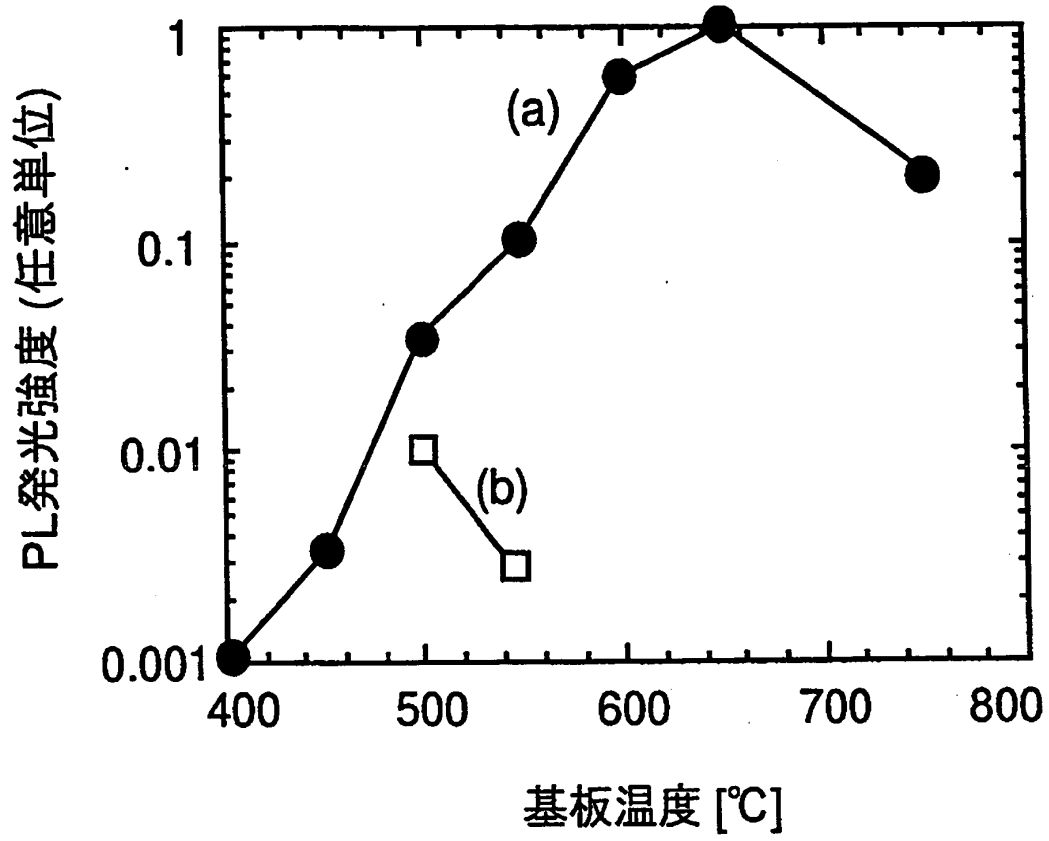
【図2】



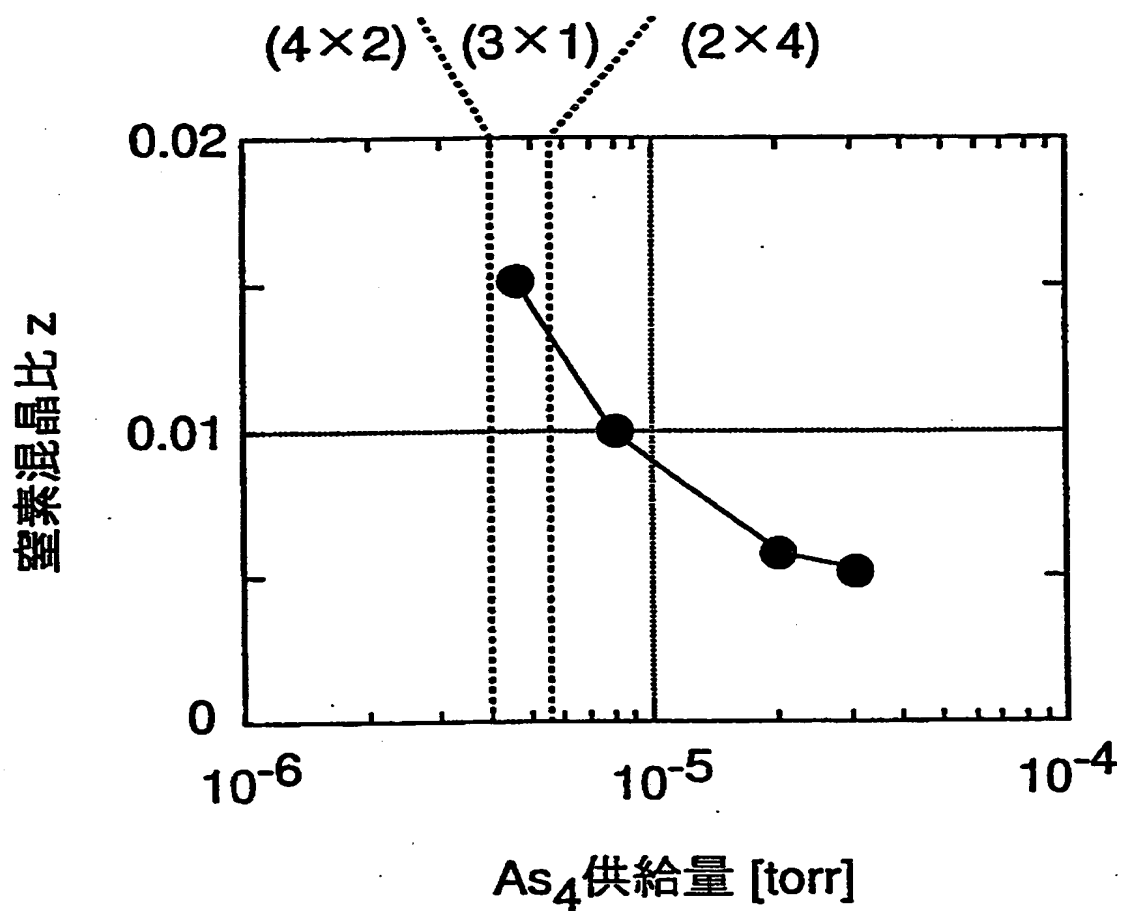
【図 3】



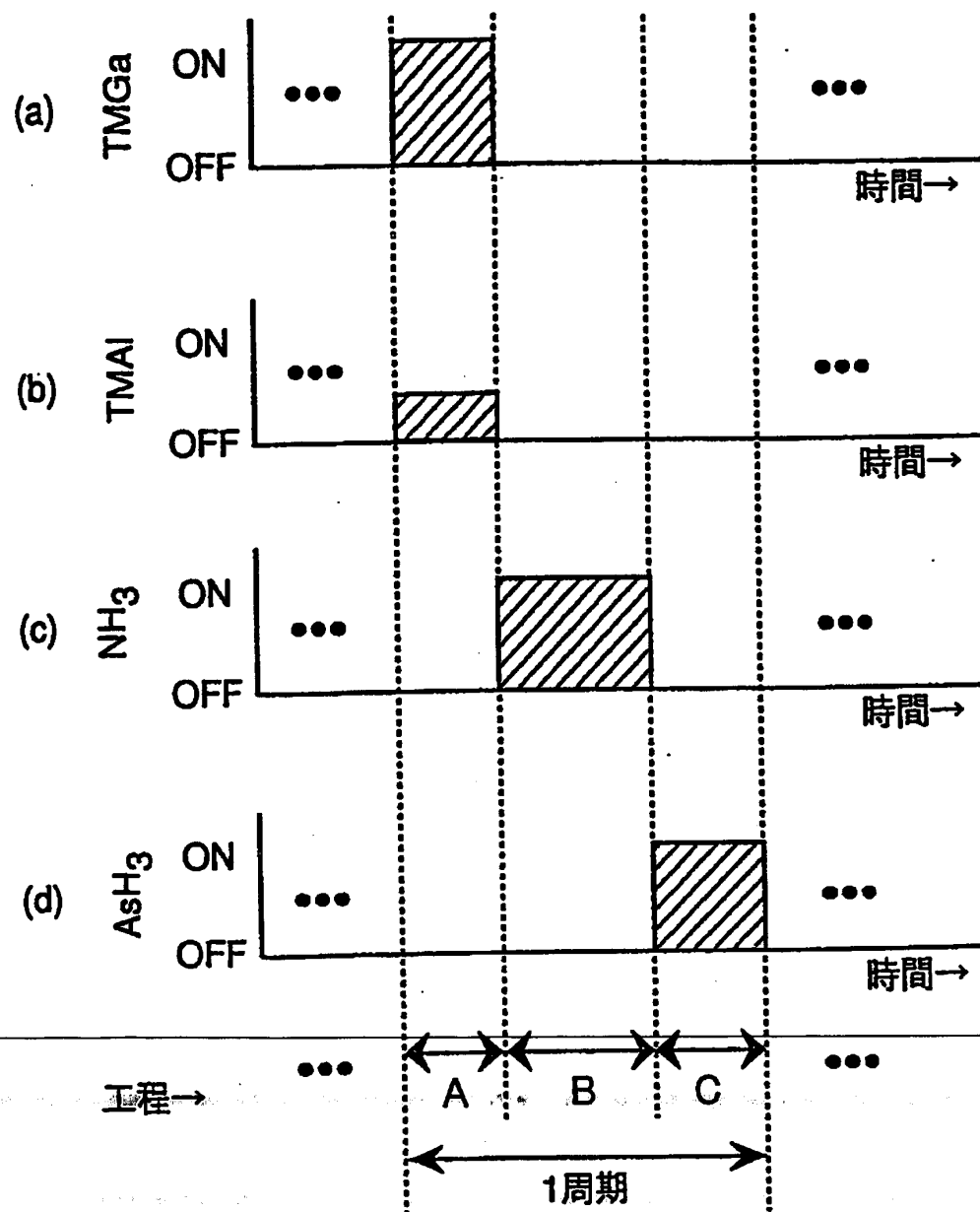
【図4】



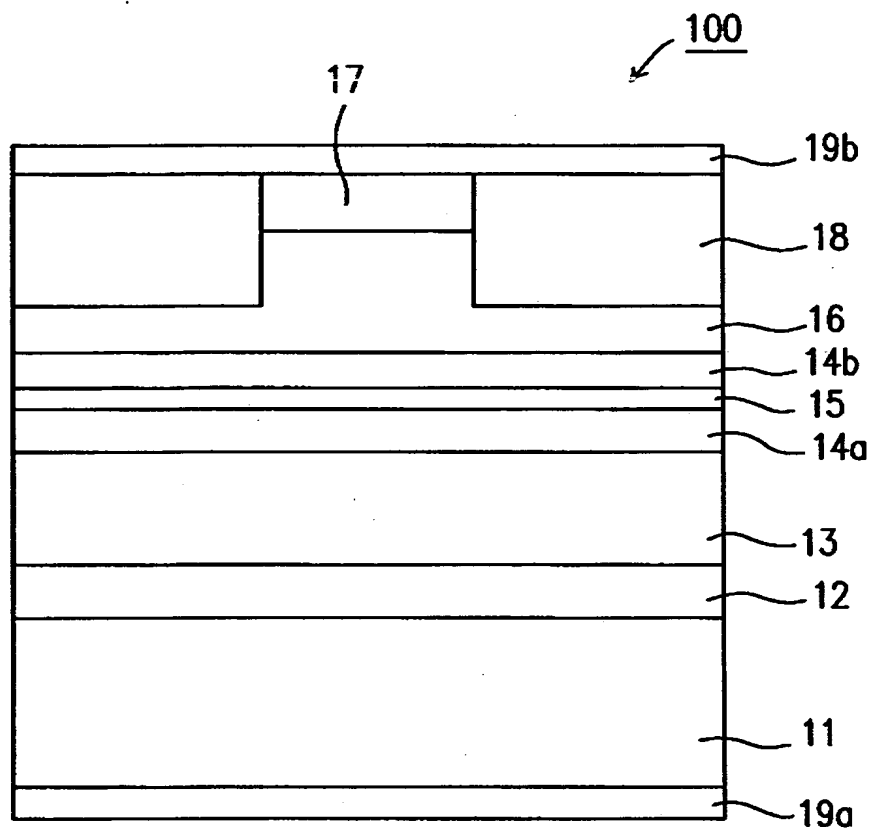
【図 5】



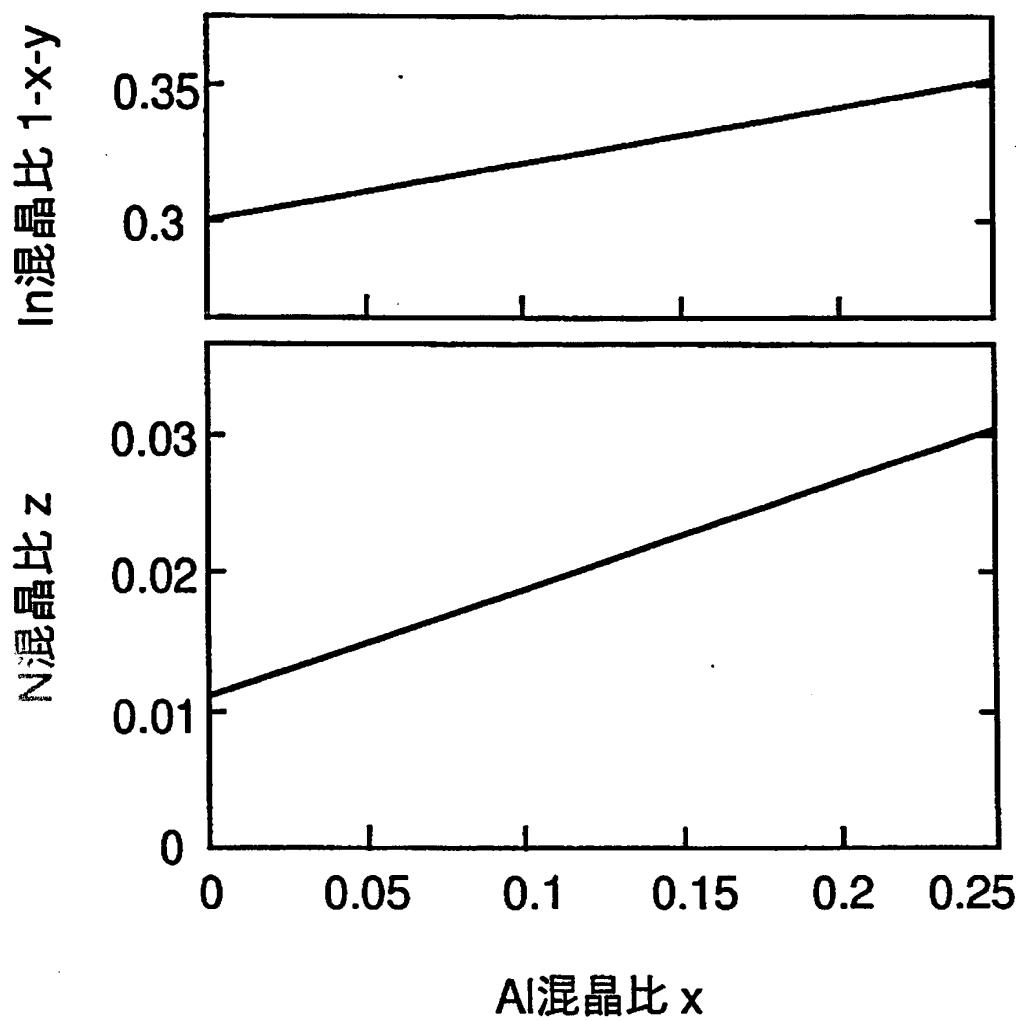
【図6】



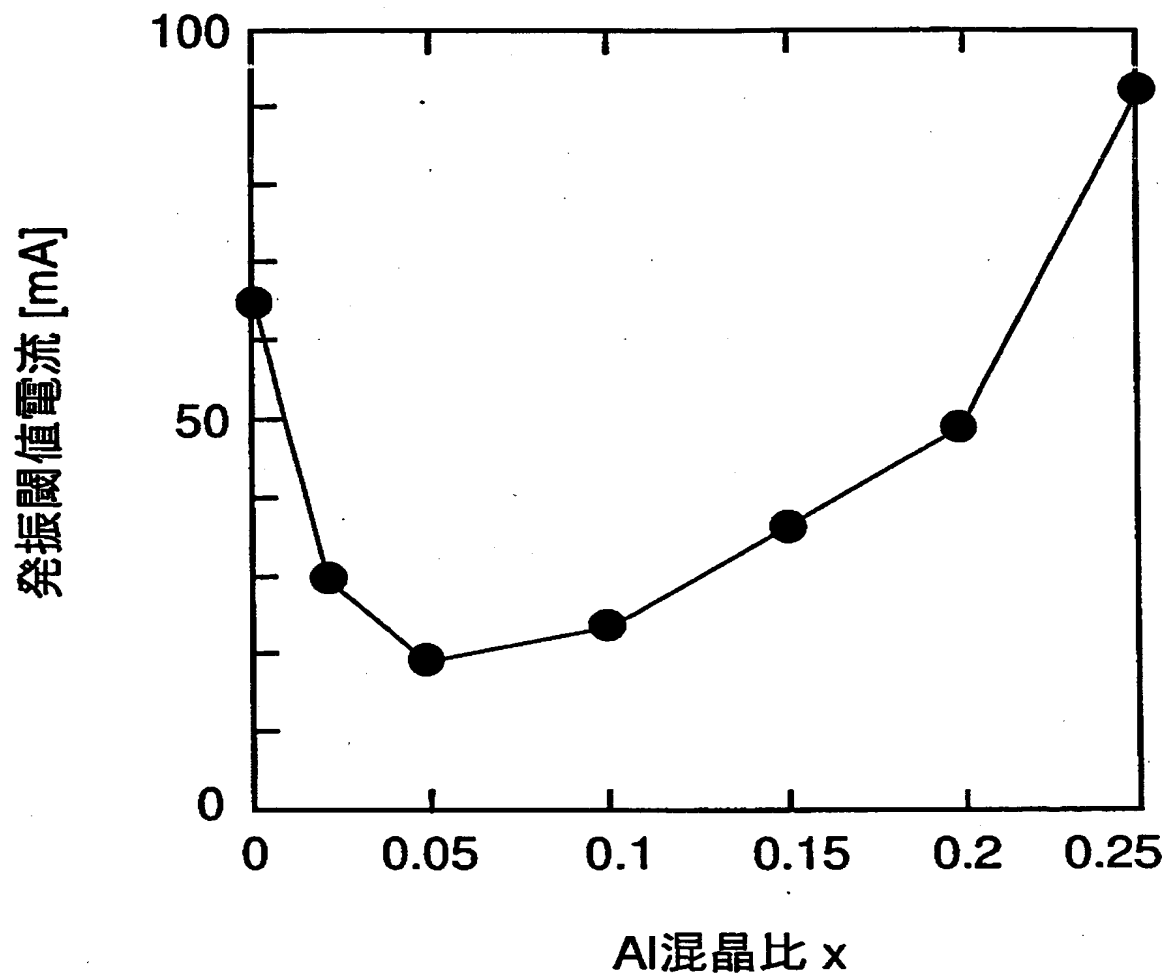
【図 7】



【図8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な発光特性を有する、V族元素の砒素を含むIII-V族化合物半導体に窒素を混晶化したIII-V族化合物半導体層の形成方法を提供する。

【解決手段】 単結晶基板上に、V族元素として少なくとも窒素および砒素を含むIII-V族化合物半導体層を結晶成長させる工程を包含し、該化合物半導体層を結晶成長させる工程が、窒素原料がアルミニウムと、少なくとも該化合物半導体層の結晶成長表面で相互作用するように、該単結晶基板上に窒素原料を供給する工程を包含する。

【選択図】 なし

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000005049

【住所又は居所】

大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号

【氏名又は名称】

シャープ株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100078282

【住所又は居所】

大阪市中央区城見 1 丁目 2 番 2 7 号 クリスタルタ
ワー 1 5 階

【氏名又は名称】

山本 秀策

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005049]

1. 変更年月日 1990年 8月29日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
氏 名 シャープ株式会社
-